

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193167

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R T			
C 0 8 G 77/14	N U G			
C 0 8 K 5/00				
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求 未請求 請求項の数3	OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-4573

(22)出願日 平成7年(1995)1月17日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 坂田 美和

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

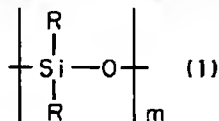
(74)代理人 弁理士 船橋 國則

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

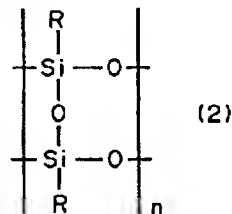
【目的】 二層レジストプロセス法に好適に用いることができ、しかもO₂-R I E耐性の高いパターンを形成し得る感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 エポキシ基を含むアルキル置換基を有するポリ(シロキサン)誘導体と、露光によって酸を発生する*



*酸発生剤とを有してなる感光性樹脂組成物。ポリ(シロキサン)誘導体が、以下の式(1)で表される化合物か、式(2)で表される化合物か、もしくは式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との共重合体である。

【化1】



(ただし、Rはエポキシ基を含むアルキル置換基あるいは炭化水素基を表す。また、エポキシ基を含むアルキル

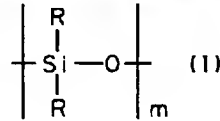
置換基は一つ以上含まれている。m、nは重合度を表す正の整数である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ基を含むアルキル置換基を有するポリ(シロキサン)誘導体と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを有してなる感光性樹脂組成物。

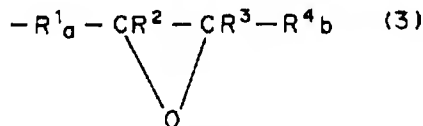
【請求項2】 前記ポリ(シロキサン)誘導体が、以下*



(式(1)、式(2)中のRはエポキシ基を含むアルキル置換基あるいは炭化水素基を表し、これらは単位中において互いに同一であっても異なってもよく、また繰り返し間において同一であっても異なってもよい。ただし、エポキシ基を含むアルキル置換基は一つ以上含まれている。また、m、nは重合度を表す正の整数である。)

【請求項3】 前記ポリ(シロキサン)誘導体である前記式(1)の化合物、式(2)の化合物、および式(1)の化合物と式(2)の化合物との共重合体において、式(1)、式(2)中のRの少なくとも一つが、以下の式(3)で表される請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



(式(3)中のR¹は炭素数1以上のアルキレン、R²、R³は水素または炭化水素、R⁴は炭素数1以上のアルキル基を表し、R¹は繰り返し間において同一であっても異なってもよく、またR²、R³、R⁴は互いに同一であっても異なってもよく、さらにR⁴は繰り返し間において同一であっても異なってもよい。また、a、bは0以上の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置などの製造、特に能動素子や配線パターンなどの基板加工に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

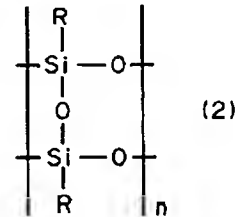
【0002】

【従来の技術】半導体装置を製造するにあたり、その基板加工を行うには、例えばLSIを製造するにあたってその金属配線パターンを形成する場合、被加工基板の全面に配線用金属膜を形成し、この上にレジスト膜を形成した後露光によるパターンニングを行う。そして、このレジストパターンをマスクとして金属膜をエッチングし、

2

*の式(1)で表される化合物か、式(2)で表される化合物か、もしくは式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との共重合体である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【化1】



レジストを除去することにより、所定パターンの金属配線を得る。ところで、近年ではLSIの高集積化、高速化に伴い、配線パターンの超微細化や多層抵抗を下げるためアスペクト比を大きくする傾向にあり、さらにこのような高アスペクト比となることから、多層配線を行うと被加工基板上的段差が著しく大きくなっている。

【0003】しかし、このように被加工基板上的段差が著しく大きくなると、被加工基板上にレジストパターンを形成するにあたって以下に述べる不都合が生ずる。すなわち、目的とする寸法のレジストパターンを、縮小投影露光装置を用いて形成しようとした場合、被加工基板上的段差が大きいと、許容焦点深度の範囲以内で段差上に精度よく形成することが困難になる。特に、サブミクロンの領域においては、開口数の大きいレンズを装備した縮小投影露光装置では焦点深度が浅くなるため、従来のような一層のレジストのみではパターンが形成できなくなる恐れがある。

【0004】このような不都合を解決する方法として、例えば、文献「Journal of Electrochemical Society: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 132, No. 5, 1985, P.P. 1178 ~ 1182」に開示された技術が知られている。この技術は、二層レジストプロセス法と称されるレジストパターン形成技術についてのものである。この二層レジストプロセス法について以下に説明する。まず、段差を有する被加工基板上に熱硬化性樹脂を、膜厚が1.5 ~ 3 μm程度となるように厚く塗布し、これを熱硬化させた後、基板を平坦化する。次に、この熱硬化性樹脂膜上に、酸素プラズマによるエッチングに対して高い耐性を有する放射線感受性樹脂層を、膜厚が0.2 ~ 0.3 μm程度となるように薄く塗布し、さらにこれを露光することによって放射線感受性樹脂層のパターンを形成する。

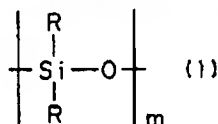
【0005】次いで、得られたパターンをマスクとし、反応性酸素ガスを用いた反応性イオンエッチング(O₂-RIE)により熱硬化性樹脂層をエッチングし、先の放射線感受性樹脂層から形成されたパターンと合わせて高アスペクト比の二層レジストパターンを得る。そして、得られた二層レジストパターンをマスクとし、被加

工基板上の地下金属層をエッチングする。なお、前記放射線感応性樹脂層を形成する樹脂については、露光源に応じて適宜なレジストに変えることができるのはもちろんである。

【0006】このような二層レジストプロセス法においては、厚い平坦化層（熱硬化性樹脂層）の上に放射線感応性樹脂層のパターンを形成するため、被加工基板からの影響を受けることなく、したがって寸法変動なしに高アスペクト比の微細パターンを形成することができる。なお、この二層レジストプロセス法において放射線感応性樹脂層に用いられるレジストとしては、ポリ（シロキサン）誘導体などが用いられる。例えば、上記文献においてはポリ（トリメチルシリルメチルメタクリレート-3-オキシミノ-2-ブタン共重合体）が用いられており、このレジストは、遠紫外線に対して250mJ/cm²の感度を有し、1μmの解像力を有するとされている。

【0007】

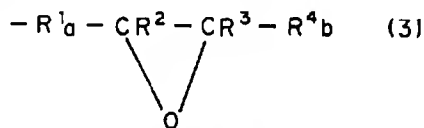
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記文献のなかで用いられたレジスト、すなわちポリ（トリメ



（式（1）、式（2）中のRはエポキシ基を含むアルキル置換基あるいは炭化水素基を表し、これらは単位中において互いに同一であっても異なってもよく、また繰り返し間において同一であっても異なってもよい。ただし、エポキシ基を含むアルキル置換基は一つ以上含まれている。また、m、nは重合度を表す正の整数である。）

【0009】また、ポリ（シロキサン）誘導体として前記式（1）の化合物か、式（2）の化合物か、もしくは式（1）の化合物と式（2）の化合物との共重合体を成分とした場合、式（1）、式（2）中のRの少なくとも一つが、以下の式（3）で表されるものであることが好ましい。

【化4】



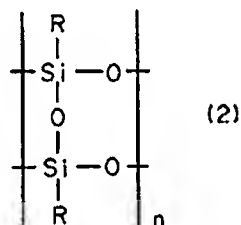
（式（3）中のR¹は炭素数1以上のアルキレン、

*チルシリルメチルメタクリレート-3-オキシミノ-2-ブタン共重合体では、ケイ素含有率が9.6重量%と低いため、O₂-RIEによるエッチング速度が15nm/minと速く、したがってO₂-RIE耐性が低いという問題がある。本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、前記二層レジストプロセス法に好適に用いることができ、しかもO₂-RIE耐性の高いパターンを形成し得る感光性樹脂組成物を提供することにある。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の感光性樹脂組成物は、エポキシ基を含むアルキル置換基を有するポリ（シロキサン）誘導体と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを有してなるものである。前記ポリ（シロキサン）誘導体としては、以下の式（1）で表される化合物か、式（2）で表される化合物か、もしくは式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物との共重合体が好適とされる。

【化3】



30 R²、R³は水素または炭化水素、R⁴は炭素数1以上のアルキル基を表し、R¹は繰り返し間において同一であっても異なってもよく、またR²、R³、R⁴は互いに同一であっても異なってもよく、さらにR⁴は繰り返し間において同一であっても異なってもよい。また、a、bは0以上の整数を表す。）

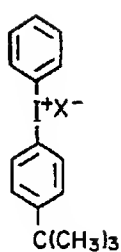
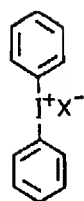
なお、前記式（1）、式（2）においては、ポリマーの末端基については特に限定されることなく、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基などが導入されている。

40 【0010】また、酸発生剤としては、露光により分解して酸を発生する物質であるならば特に限定されることなく、例えば下記の式（4）で表されるヨードニウム塩および式（5）で表されるスルホニウム塩等のオニウム塩、式（6）で表されるp-トルエンスルホナート、式（7）で表されるトリクロロメチル置換トリアジン、式（8）で表されるトリクロロメチル置換ベンゼンが挙げられる。

【化5】

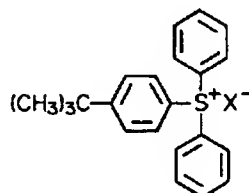
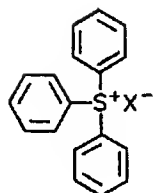
5

(4)

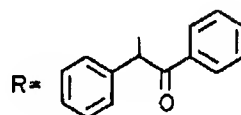
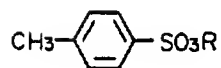
X = BF₄, AsF₆, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃

(4)

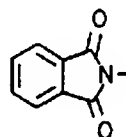
6

X = BF₄, AsF₆, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃

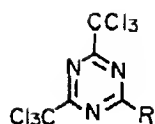
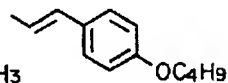
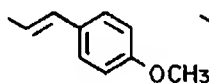
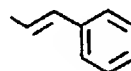
(5)



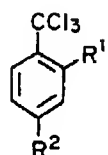
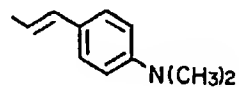
(6)



【化 6】

R = CCl₃

(7)

R¹ = Cl R² = ClR¹ = H R² = CCl₃

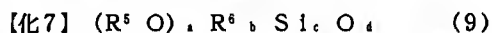
(8)

【0011】これらの酸発生剤については、市販されて 50 いるものか、またはJ.V.Crivelloらによる方法（例えば

「J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed, 18, 2677 (1980)」) や、T. Endoらによる方法 (例えば「J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed, 23, 359 (1985)」) における記載にしたがって合成したものを用いることができる。

【0012】そして、これら酸発生剤の一種あるいは複数種を適宜選択し、前記ポリ(シロキサン)誘導体に加えることにより、本発明の感光性樹脂組成物は種々の露光源に対応可能となるのである。酸発生剤としては、用いる樹脂、すなわち前記ポリ(シロキサン)誘導体を100重量部とした場合に、0.01~50重量部、好ましくは0.1~30重量部の範囲内で加えるのが望ましい。0.01重量部未満であると、成膜に高温が必要となり、また50重量部を越えると、塗布膜が脆弱になる恐れがあるからである。

【0013】また、本発明の感光性樹脂組成物にあっては、前記ポリ(シロキサン)誘導体と酸発生剤とに適宜な架橋剤を混合してもよく、架橋剤を加えることにより、加えない場合に比較してより高感度なものとなる。加えることのできる架橋剤としては、例えば以下の式(9)で表されるものが挙げられる。



ただし、式(9)中の R^5 は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基を表し、 k 個の R^5 は同一であっても異なってもよい。また、 R^6 は1価の炭化水素基または水素を表し、 b 個の R^6 は同一であっても異なってもよい。さらに、 a, b, c, d は、 $2 \leq a \leq 2(c+1)$ 、 $b = 2(c+1) - a$ 、 $1 \leq c \leq 5$ 、 $d = c - 1$ を満足する正の整数を表す。

【0014】

【作用】本発明の感光性樹脂組成物によれば、これを、例えば前記二層レジストプロセス法における上層のレジスト層として用い、露光、加熱、現像することにより、高い O_2 -RIE耐性を有するパターンが得られる。また、この感光性樹脂組成物中の酸発生剤が適宜に選択されることにより、種々の露光源に対応し得るものとなる。

【0015】以下、本発明の感光性樹脂組成物を用いた、シリコン基板上へのパターン形成方法について説明する。まず、樹脂成分である前記ポリ(シロキサン)誘導体と酸発生剤とをパターン形成条件に合わせて適宜に配合し、さらに必要に応じて架橋剤を添加し、これらを溶剤に溶かして調製した塗布液とする。次に、シリコン基板上に熱硬化性のフォトリソレジストを回転塗布し、加熱硬化させて下層レジスト層を形成する。次いで、この下層レジスト層の上に前記塗布液を回転塗布して上層レジスト層を形成し、さらに適宜な放射線源により露光した後、加熱を行う。このようにして露光し、加熱を行うと、塗布膜中の酸発生剤は露光により酸を発生、該塗布膜は、そのポリ(シロキサン)中のエポキシ基が酸と加熱によって重合する。

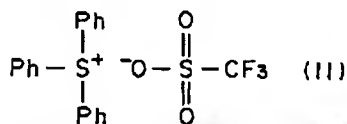
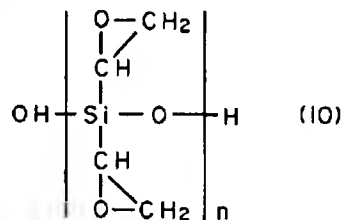
【0016】その後、現像を行うことにより、本発明の感光性樹脂組成物からなるネガ型パターンを形成する。そして、得られたパターンをマスクとし、 O_2 -RIEにより下層レジスト層をエッチングすることにより、該下層レジスト層からなるパターンと前記上層レジスト層からなるパターンによる、高アスペクト比の二層レジストパターンが得られる。なお、本発明の樹脂組成物からなる上層レジスト層をパターン化するに際しては、露光後の加熱温度を $40 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 200^\circ\text{C}$ とする。 40°C 未満では加熱による反応が進まず、また 40°C 未満で容易に反応する酸発生剤の系はレジスト保存時に問題があるからである。一方、加熱温度が 300°C を越えると、酸発生剤が熱分解し、パターンが劣化する恐れがあるからである。

【0017】

【実施例】以下、本発明の感光性樹脂組成物を実施例により更に具体的に説明する。なお、以下の説明に述べる使用材料とその量、処理時間、温度など条件については、一例を示したものに過ぎず、したがって本発明がこれらの条件に限定されないのはもちろんである。

【0018】(実施例1)樹脂成分となるポリ(エポキシシロキサン)130g(1mol)と、酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{OTf}^-$)8.25g(0.02mol)とをモノクロロベンゼン1780gに溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ 孔メンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液(塗布液)を調製した。なお、ポリ(エポキシシロキサン)の構造を以下の式(10)に、またトリフェニルスルホニウムトリフレートの構造を以下の式(11)に示す。

【化8】



【0019】次に、シリコン基板上に、前記レジスト溶液を膜厚が $0.2\mu\text{m}$ となるようにして回転塗布した。次いで、このシリコン基板をホットプレート上にて 80°C で1分間プリバークしてレジスト層を形成し、さらにXe-Hgランプ(CM250コールドミラー装着)によって基板全面にフラッドエキスポージャーを行った。このときの露光量については $195\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。次いで、この基板をホットプレート上にて 100°C で2分間加熱し、さらにこの基板をアニソールに20秒

間、引き続いてキシレンに20秒間浸漬して前記レジスト層を現像した。そして、キシレンから引き上げた後、DEM451平行平板型ドライエッチャー（アネルパ社製）を用いて該基板に O_2 -RIEを20分間行った。このときのエッチング条件については、 O_2 ガス圧1.0Pa、 O_2 ガス流量20SCCM、RFパワー密度 $0.12W/cm^2$ とした。このようなエッチングによるエッチング量を調べたところ、48nmであることが確認された。

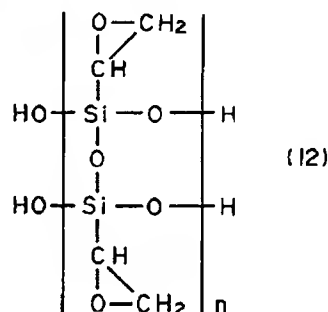
【0020】（実施例2）シリコン基板上にフォトレジスト（シプレー社製 MP2400）を回転塗布し、オープン中にて200℃で1時間加熱し硬化させて膜厚1.5 μm の下層レジスト層を形成した。次に、この下層レジスト層の上に、実施例1で調製したレジスト溶液を膜厚が0.2 μm となるようにして回転塗布し、以下、実施例1と同様にしてレジスト溶液を上層レジスト層とし、さらにこれをマスクを用いてパターンを得た。その後、得られたパターンをマスクとし、前記下層レジスト層を実施例1における基板のエッチングと同一の条件によりエッチングした。前記上層レジスト層のパターンはその最小寸法が0.5 μm となった。また、これをマスクとすることにより、下層レジスト層については前記最小寸法に相当する0.5 μm L/Sが解像可能であった。

【0021】（実施例3）実施例2において、前記レジスト溶液からなる上層レジスト層の露光源を電子線露光装置とし、これ以外は全て実施例2と同様にして上層レジスト層をパターンニングした。用いた電子線露光装置の感度（ $D_{0.5}$ ）は $7\mu C/cm^2$ であり、0.3 μm L/Sが解像可能であった。次いで、上層レジスト層をパターンニングした基板に、DEM451平行平板型ドライエッチャー（アネルパ製）を用いて O_2 -RIEを20分間行った。このときのエッチング条件については、 O_2 ガス圧1.0Pa、 O_2 ガス流量20SCCM、RFパワー密度 $0.12W/cm^2$ とした。このようにして上層レジスト層のパターンニング、および下層レジスト層のパターンニングを行ったところ、0.3 μm L/Sの二層レジストパターンをアスペクト比5で形成することができた。

【0022】（実施例4）実施例2におけるレジスト溶

液の成分となる樹脂として、ポリ（エポキシシロキサン）に代えてポリ（エポキシシルセスキオキサン）〔1mol〕を用い、他の成分については実施例2と同様にしてレジスト溶液を調製した。そして、このレジスト溶液を用い、実施例2と同様のプロセスにより二層レジストパターンを得た。上層レジスト層についての露光量を $140mJ/cm^2$ とすることにより、0.5 μm L/Sが解像可能であった。なお、ポリ（エポキシシルセスキオキサン）の構造を以下の式（12）に示す。

【化9】



【0023】（実施例5）実施例2において、樹脂と酸発生剤とに加え、架橋剤としてテトラフェノキシシラン〔 $(PhO)_4Si$ 〕を添加し、レジスト溶液を調製した。そして、このレジスト溶液を用い、実施例2と同様のプロセスにより二層レジストパターンを得た。上層レジスト層についての露光量を $135mJ/cm^2$ とすることにより、0.5 μm L/Sが解像可能であった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように本発明の感光性樹脂組成物は、エポキシ基を含むアルキル置換基を有するポリ（シロキサン）誘導体と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを有してなるものであり、この樹脂組成物を、二層レジストプロセス法における上層のレジスト層として用い、露光、加熱、現像することにより、高い O_2 -RIE耐性を有するパターンを得ることができる。したがって、この樹脂組成物を用いることにより、被加工基板からの影響を受けることなく、寸法変動なしに高アスペクト比の微細パターンを形成することができる。また、レジスト中の酸発生剤を適宜に選択することにより、種々の露光源に対応することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所